



UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **TAKAYANAGI, Hitoshi et al.**

Serial No.: **10/082,089**

Filed: **February 26, 2002**

P.T.O. Confirmation No.: 8614

FOR: **DRY COLOR TONER FOR ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPMENT**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Date: April 26, 2002

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2001-056636 , filed March 1, 2001

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully Submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP

Donald W. Hanson
Attorney for Applicants
Reg. No. 27,133

DWH/srb

Atty. Docket No. **020232**
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE

RECEIVED
MAY 02 2002
TC 1700

Enclosure : Priority Document



05P-11973 US

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10-082089

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-056636

[ST.10/C]:

[JP2001-056636]

出 願 人

Applicant(s):

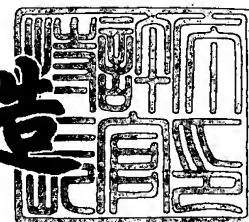
大日本インキ化学工業株式会社

RECEIVED
MAY 02 2002
TC 1700

2002年 2月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3008430

【書類名】 特許願

【整理番号】 PX000643

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 09/08
G03G 09/087
G03G 09/09

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県大宮市植竹町 1-362-6-406

【氏名】 高柳 均

【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088764

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 勝利

【電話番号】 03(5203)7754

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008257

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700878

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

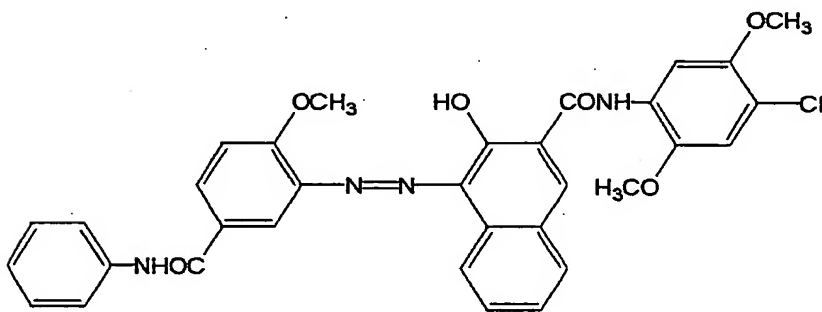
【発明の名称】 静電荷像現像用カラートナー及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともバインダー樹脂および下記＜構造式1＞の有機顔料を含有する静電荷像現像用カラートナーであって、下記＜数式1＞で定義される前記カラートナーの平均円形度が0.97以上であることを特徴とする静電荷像現像用カラートナー。

＜構造式1＞

【化1】



＜数式1＞

平均円形度 = (粒子投影面積と同じ面積の円の周長) / (粒子投影像の周長)

【請求項2】 前記バインダー樹脂がポリエステル樹脂及び／またはビニル系共重合体樹脂であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項3】 前記バインダー樹脂がカルボキシル基を含有し、酸価が1～30 KOHmg/gの範囲であることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項4】 更に、離型剤を含有することを特徴とする請求項1、2又は3のいずれかに記載の静電荷像現像用カラートナー。

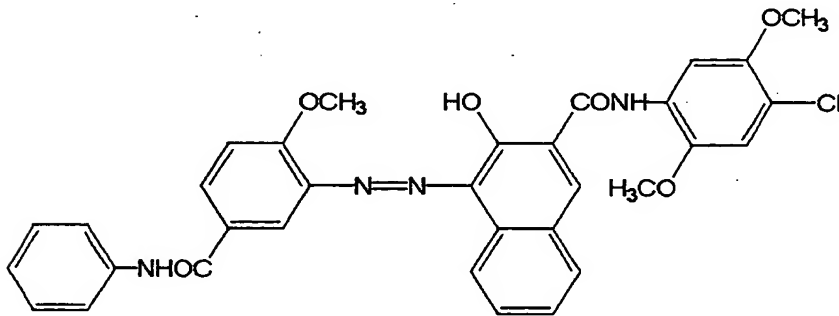
【請求項5】 前記離型剤が高級脂肪酸エステル化合物及び／又は脂肪族アルコール化合物を含有するワックスを含むことを特徴とする請求項1、2、3又は4のいずれかに記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項 6】 更に帯電制御剤を含有することを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 のいずれかに記載の静電荷像現像用カラートナー。

【請求項 7】 カルボキシル基を含有するバインダー樹脂と下記＜構造式 1＞の有機顔料を含有する混合物を、塩基の存在下に水性媒体と混合させることにより、前記混合物からなる着色粒子が前記水性媒体中に乳化した着色粒子懸濁液を製造し、次いで前記着色粒子を前記着色粒子懸濁液から分離し、乾燥することにより請求項 1 記載のトナーを製造することを特徴とする静電荷像現像用カラートナーの製造方法。

＜構造式 1＞

【化 2】



【請求項 8】 前記混合物中のカルボキシル基を含有するバインダー樹脂と着色剤とが、あらかじめ有機溶剤中に溶解、または分散された混合物であり、前記着色粒子懸濁液を製造する工程において、更に転相促進剤を添加することにより前記着色粒子懸濁液を製造することを特徴とする請求項 7 記載の静電荷像現像用カラートナーの製造方法。

【請求項 9】 前記転相促進剤がアルコール系溶剤であることを特徴とする請求項 8 記載の静電荷像現像用カラートナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真方式の複写機、プリンター、ファックス等に好適に用いられ、さらにはトナージェット式方式のプリンター等にも用いられる、静電荷像現

像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

電子写真法により可視画像を得るためのトナー組成物として、多くはカーボンブラックの如き黒色着色剤をバインダー樹脂中に分散させたものが使用されている。しかしながら、最近では、シアン顔料、マゼンタ顔料、イエロー顔料又はその他の有彩色の顔料をバインダー中に分散させたカラートナーを用いたフルカラーあるいはモノカラーの複写機、プリンターが開発されている。

【0003】

このようなカラートナーに要求される特性としては、印刷後の画像が鮮やかな発色性を有すること、多色印刷を行った際の色重ねに於いて優れた透明性を発揮して色濁りの生じない鮮明な色再現性を有すること、あるいは、オーバーヘッドプロジェクター（以下、OHPという）シート上に転写・定着して得たカラー画像をスクリーン上に投影した際に濁りのない鮮明な色を写し出すこと、等の色再現特性が求められている。

【0004】

更に、最近ではマシンのコストダウン、小型化、省電力化、省資源化などが盛んに検討されており、また、カラー用のプリンターや複写機が普及するにつれてマシンの印刷特性においては高解像性や幅広い階調性が必要となってきた。それに伴い、オフセット印刷と同等の解像性及び階調性を有する印刷を可能とする特性がトナーにも求められている。

【0005】

印刷画像の解像性や階調性を向上させるためには、従来から用いられている平均粒子径が $7\sim 15\mu\text{m}$ の通常のトナーよりも、さらに粒子径を小さくする必要がある。また、前記の通常のトナーにおいては含有する着色剤の量が $2\sim 5\%$ 程度であるため、所望の印刷濃度を得るためには紙等の被印刷物上へ比較的多量のトナーを転写し、それを定着させねばならず、その結果、顔料の含有量がトナーの数倍～数十倍であるオフセット印刷インキによる印刷物と比較して印刷画像が厚くなり、質感がかなり異なるものになってしまうという欠点を有している。特

にその傾向は複数のカラートナーを重ねて印刷することにより中間色を再現する場合に顕著であり、例えばマット状のコート紙や上質紙に印刷した場合には紙の質感と異なり、光沢を有する印刷画像となり落ち着いた調子の印刷を行うことが困難であった。

【0006】

したがって、最近では着色剤の含有量が多く、小粒径であり、さらに、感光体上に現像されたトナーが中間転写体に残存せず、紙等の被印刷物上へ高い転写率で転写するカラートナーが求められている。このようなカラートナーであればオフセット印刷並の画質及び質感を再現でき、また、印刷に要するトナーの量を少なくすることができ、したがって、印刷コストの削減が可能となる。

【0007】

一方、従来から行われている粉碎法による粉体トナーにおいても、原理的には小粒径化が可能である。しかしながら、小粒径化に伴い、①トナー粒子表面に露出する着色剤やワックス等の離型剤の比率が増大するために帯電制御が難しくなる、②トナー粒子が不定形のために粉体流動性が悪化する、③製造に要するエネルギーコストが高騰する、などの欠陥が生じ、粉碎法による小粒径のトナーでは実用上問題となる。

【0008】

このような背景から、これまでは重合法による球形トナーの開発が活発に行われてきた。重合法によるトナーに関しては、各種の方法が知られている。それらの中でも、モノマー、重合開始剤、着色剤および帯電制御剤等を均一に溶解し、あるいは分散し、これを分散安定剤を含有する水性媒体中に加えて油滴を形成した後、モノマーを重合させてトナー粒子を得るといった懸濁重合法が広く行われている。懸濁重合法によれば、トナー粒子の小粒径化や球形化には問題ないものの、バインダー樹脂の主成分がラジカル重合可能なビニル重合体に限られていることから、カラートナーに好適なポリエステル樹脂によるトナー粒子を製造することはできない。また、このような重合法では、VOC（未反応モノマーなどからなる揮発性有機化合物）低減が難しいという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、印刷後の画像が鮮明であり、多色印刷を行った際の色重ねに於いて優れた色再現性を有し、さらに、ＯＨＰシート上に定着した画像が透明性を有し、スクリーン上に投影した際に濁りのない鮮明な色を写し出すことができる静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。また、従来のカラートナーよりも着色剤の含有量が多く、小粒径の静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。さらに、本発明の他の目的は感光体上に現像されたトナーが中間転写体に残存せず、紙等の被印刷物上へ高い転写率で転写する静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。また、更に本発明の他の目的は上記課題を解決する静電荷像現像用カラートナーの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

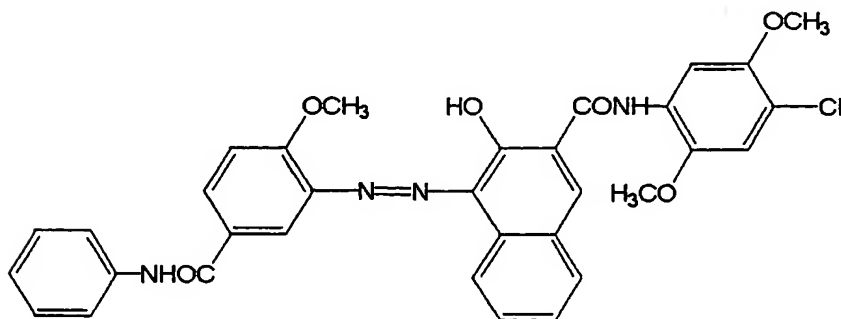
本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造のマゼンタ顔料を用いた球形のカラートナーを使用することにより前記課題が解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明は少なくともバインダー樹脂および下記＜構造式１＞の有機顔料を含有する静電荷像現像用カラートナーであって、下記＜数式１＞で定義される前記カラートナーの平均円形度が０．９７以上である静電荷像現像用カラートナーを提供するものである。

＜構造式１＞

【化３】



<数式 1>

平均円形度 = (粒子投影面積と同じ面積の円の周長) / (粒子投影像の周長)

【0012】

また、本発明はカルボキシル基を含有するバインダー樹脂と前記<構造式 1>の有機顔料を含有する混合物を、塩基の存在下に水性媒体と混合させることにより、前記混合物からなる着色粒子が前記水性媒体中に乳化した着色粒子懸濁液を製造し、次いで前記着色粒子を前記着色粒子懸濁液から分離し、乾燥することにより前記の平均円形度が 0.97 以上であるカラートナーを製造する静電荷像現像用カラートナーの製造方法を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。本発明の静電荷像現像用カラートナーは、少なくともバインダー樹脂と前記<構造式 1>の有機顔料を含有してなるものであり、バインダー樹脂としては、本発明の目的を損なわないものであれば特に制限なく使用することができる。具体的には、ポリスチレン樹脂、スチレンアクリル樹脂、またはスチレンブタジエン樹脂のようなビニル系の共重合体樹脂、さらに、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、キシレン樹脂、クマロンインデン樹脂等を挙げることができるが、これらの中でもビニル系の共重合体樹脂、ポリエステル樹脂が好ましく、定着性、耐オフセット性、透明性等のバランスが良いことから、ポリエステル樹脂が特に好適に使用することができる。

【0014】

ポリエステル樹脂は、多塩基酸と多価アルコールとが脱水縮合されることによって合成される。多塩基酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸のごとき芳香族カルボン酸類；無水マレイン酸、フマール酸、コハク酸、アルケニル無水コハク酸、アジピン酸などの脂肪族カルボン酸類；シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式カルボン酸類などが挙げられる。これらの多塩基酸は、単独で用いることもでき、2種類以上を併用して用いることもできる。これらの多塩

基酸の中でも、芳香族カルボン酸を使用するのが好ましい。

【0015】

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールのごとき脂肪族ジオール類；シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールAのごとき脂環式ジオール類；ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物のごとき芳香族ジオール類などが挙げられる。これらの多価アルコールは、単独で用いることもでき、2種以上を併用して用いることもできる。これらの多価アルコールの中でも、芳香族ジオール類、脂環式ジオール類が好ましく、芳香族ジオール類がより好ましい。

【0016】

なお、多価カルボン酸と多価アルコールとの縮重合によって得られたポリエステル樹脂に、さらにモノカルボン酸、及び／又はモノアルコールを加えて、重合末端のヒドロキシル基、及び／又はカルボキシル基をエステル化し、ポリエステル樹脂の酸価を調整することができる。

【0017】

このような目的で用いるモノカルボン酸としては、例えば、酢酸、無水酢酸、安息香酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、無水プロピオン酸などが挙げられる。また、モノアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、トリフルオロエタノール、トリクロロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノール、フェノールなどが挙げられる。

【0018】

ポリエステル樹脂は、上記多価アルコールと多価カルボン酸とを常法に従って縮合反応させることにより、製造することができる。例えば、上記多価アルコールと多価カルボン酸とを、温度計、攪拌器、流下式コンデンサを備えた反応容器に配合し、窒素等の不活性ガスの存在下において150～250℃で加熱し、副

生する低分子化合物を連続的に反応系外に除去し、所定の物性値に達した時点で反応を停止させ、冷却することにより、目的とする反応物を得ることができる。

【0019】

このようなポリエステル樹脂の合成は、触媒を添加して行うこともできる。使用するエステル化触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキシドのごとき有機金属や、テトラブチルチタネートのごとき金属アルコキシドなどが挙げられる。また、使用するカルボン酸成分が低級アルキルエステルである場合には、エステル交換触媒を使用することができる。エステル交換触媒としては、例えば、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸マグネシウムのごとき金属酢酸塩；酸化亜鉛、酸化アンチモンのごとき金属酸化物；テトラブチルチタネートのごとき金属アルコキシド、などが挙げられる。触媒の添加量については、原材料の総量に対して0.01～1重量%の範囲とするのが好ましい。

【0020】

なお、このような縮重合反応において、特に架橋ポリエステル樹脂を製造するためには、1分子中に3個以上のカルボキシル基を有する多塩基酸またはその無水物、及び／又は、1分子中に3個以上の水酸基を有する多価アルコールを必須とした合成原料を用いればよい。

【0021】

また、本発明で用いられるビニル系共重合体としてはスチレンー（メタ）アクリル酸エステルの共重合体樹脂が好ましい。スチレンモノマーとしては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-スルホンスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン等がある。

【0022】

（メタ）アクリル酸エステルモノマーとしては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ターシャリーブチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートの如きアルキル（メタ）ア

クリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレートの如き脂環族（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレートの如き芳香族（メタ）アクリレート；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの如き水酸基含有（メタ）アクリレート；（メタ）アクリロキシエチルホスフェートの如きリン酸基含有（メタ）アクリレート；2-クロロエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ3-クロロプロピル（メタ）アクリレート、2,3-ジブロモプロピル（メタ）アクリレートの如きハロゲン原子含有（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレートの如きエポキシ基含有（メタ）アクリレート；2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレートの如きエーテル基含有（メタ）アクリレート；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートの如き塩基性窒素原子又はアミド基含有（メタ）アクリレート；等が挙げられる。

【0023】

また、これらと共に共重合可能な不飽和化合物も必要に応じ用いることができる。例えば、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸の如きカルボキシル基含有ビニルモノマー；スルホエチルアクリルアミドの如きスルホ基含有ビニルモノマー；（メタ）アクリロニトリルの如きニトリル基含有ビニルモノマー；ビニルメチルケトン、ビニルイソプロペニルケトンの如きケトン基含有ビニルモノマー；N-ビニルイミダゾール、1-ビニルピロール、2-ビニルキノリン、4-ビニルピリジン、N-ビニル2-ピロリドン、N-ビニルピペリドンの如き塩基性窒素原子又はアミド基含有ビニルモノマー等を使用することができる。

【0024】

また、架橋剤を上記ビニルモノマーに対して0.1～2重量%の範囲で使用してもよい。架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオ

ペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0025】

スチレンー(メタ)アクリル酸エステルの共重合体の製造方法としては通常の方法を採ることが可能で、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等、重合触媒の存在下に重合反応を行う方法が挙げられる。

【0026】

重合触媒としては、例えば、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ベンゾイルパーオキサイド、ジブチルパーオキサイド、ブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられ、その使用量はビニルモノマー成分の0.1~10.0重量%が好ましい。

【0027】

本発明に用いられるバインダー樹脂のガラス転移温度(T_g)は50℃以上のものが好ましいが、中でも、その T_g が55℃以上のものが特に好ましい。 T_g が50℃以下ではトナーが保存、運搬、あるいはマシンの現像装置内部で高温下に晒された場合にブロッキング現象(熱凝集)を生じやすい。

【0028】

また、本発明に使用されるバインダー樹脂の軟化点としては、90℃以上、中でも、90℃~180℃の範囲のものが好ましい、より好ましくは、95℃~160℃の範囲である。軟化点が90℃未満の場合は、トナーが凝集現象を生じやすく、保存時や印字の際にトラブルになりやすく、180℃を越える場合には定着性が悪くなることが多い。

【0029】

さらに、フルカラートナーとして、特に、色重ね時の色再現性やOHPシート上に定着させた際の透明性を要求される場合には、樹脂の軟化点としては、90

℃～130℃の範囲のものが好ましい、より好ましくは、95℃～120℃の範囲である。

【0030】

本発明における樹脂の軟化点は定荷重押し形細管式レオメータである島津製作所製フローテスタCFT-500を用いて測定されるT1/2温度で定義する。フローテスターでの測定条件は、ピストン断面積 1 cm^2 、シリンダ圧力0.98MPa、ダイ長さ1mm、ダイ穴径1mm、測定開始温度50℃、昇温速度6℃/min、試料重量1.5gの条件で行った。

【0031】

また、本発明で使用するバインダー樹脂の酸価としては、1～30mg KOH/g以下であることが好ましい。球形トナーを製造する上で、酸価は前記の範囲であることが好ましく、また、トナーとして使用する場合に環境安定性良好となる。

【0032】

また、本発明の静電荷像現像用トナーは、下記式、

平均円形度＝（粒子投影面積と同じ面積の円の周長）／（粒子投影像の周長）
で定義される平均円形度が、0.97以上、好ましくは0.98以上の球形～略球形のものである。

【0033】

このような球形～略球形を有することによって本発明の静電荷像現像用カラートナーは、小粒径化しても良好な粉体流動性を確保することができ、また良好な転写効率を確保することもでき、これにより優れた画像品質（解像性、階調性）を形成し得るものとなる。平均円形度が0.97よりも小さいと、すなわち形状が球形から不定型に近づくと転写効率が低下するため好ましくない。なお、この平均円形度は、トナー粒子のSEM（走査型電子顕微鏡）写真を撮影し、それを測定し計算することなどによっても求められるが、東亜医用電子（株）製フロー式粒子像分析装置FPIP-1000を使用すると容易に得られるため、本発明ではこの装置で測定した。

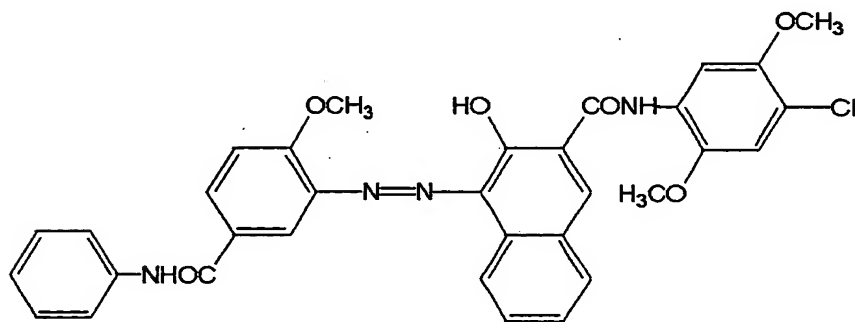
【0034】

本発明では＜構造式1＞で示される、C. I. Pigment Red 146の有機顔料を使用するが、この顔料を使用することにより従来のトナーで通常用いられてきたマゼンタ顔料、例えばC. I. Pigment Red 57:1やキナクリドン顔料であるC. I. Pigment Red 122等と比較して良好な転写特性を有するカラートナーを得ることができる。また、連続印刷した際に安定な帯電挙動を示し、色再現性、透明性に優れた高画質画像の印刷を行うことができる。

＜構造式1＞

【0035】

【化4】



【0036】

本発明における＜構造式1＞の有機顔料の使用量は、バインダー樹脂100重量部当たり1～50重量部の範囲が好ましく、2～30重量部の範囲がより好ましく、2～20重量部の範囲が特に好ましい。

【0037】

本発明では＜構造式1＞記載の有機顔料に加えて、色相を調整するため他の着色剤を添加して用いることができる。そのような着色剤としては、周知のものがあげられるが、例えば青系の着色剤としてはフタロシアニン系のC. I. Pigment Blue 15-3、インダンスロン系のC. I. Pigment Blue 60等が、赤系の着色剤としてはキナクリドン系のC. I. Pigment Red 122、アゾ系のC. I. Pigment Red 22、C. I.

Pigment Red 48:1、C. I. Pigment Red 48:3、C. I. Pigment Red 57:1等が、黄系の着色剤としてはアゾ系のC. I. Pigment Yellow 12、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 14、C. I. Pigment Yellow 17、C. I. Pigment Yellow 97、C. I. Pigment Yellow 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 151、C. I. Pigment Yellow 154、C. I. Pigment Yellow 180、等がある。

【0038】

以上挙げた顔料は本発明の目的を損なわない範囲で本発明で用いる＜構造式1＞のマゼンタ顔料と併用することができる。例えば、黄色系顔料と組み合わせることにより燈色系のトナーにすることもできるし、シアン色系顔料と組み合わせることにより青紫色系のトナーとすることもできる。＜構造式1＞の顔料と他の顔料を併用する場合は、＜構造式1＞の顔料の使用量は40重量%以上が好ましく、より好ましくは50重量%以上である。更に好ましくは60重量%以上である。

【0039】

また、本発明のトナーにはこれまで公知の種々のワックス、例えばポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、ポリアミド系ワックス、フィッシュアトロブシュワックス等を離型剤として適宜用いることができるが、中でも高級脂肪酸エステル化合物及び／又は脂肪族アルコール化合物を含有するワックスを離型剤として用いることが好ましい。

【0040】

高級脂肪酸エステル化合物及び／又は脂肪族アルコール化合物を含有するワックスの中でも、カルナウバワックス、モンタン系エステルワックス、ライスワックス、カイガラムシワックス等の天然ワックス、及び／または合成エステル系ワックスが特に好ましい。合成エステル系ワックスとしてはペンタエリスリトールのテトラベヘン酸エステルが特に好ましい。

【0041】

これらのワックスは特にポリエステル樹脂に良好な分散性を示し、定着性、耐オフセット性の改善が顕著である。また、更に、これらのワックスは多数枚、長時間の印刷においても、例えば非磁性一成分現像用トナーとして用いた場合、現像スリーブに押しつけられた帯電部材に付着することなく、トナーに安定した帯電を与え、画像欠陥や地汚れ等が無く、高品位かつ高精細な画像の印刷が可能となる。さらに、本発明の〈構造式 1〉の着色剤と共に用いてカラートナーとした場合、ポリプロピレンワックスのような炭化水素系のワックスと比較して透明性に優れたカラートナーが得られる。このような特性を有するカラートナーは、透明性があり、鮮やかな投影画像が求められる OHP シートへの印刷、および 2 色以上を重ねて印刷して良好な色再現性の中間色を印刷する用途に適している。

【 0 0 4 2 】

カルナウバワックスとしては精製により遊離脂肪酸を除去した脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスを用いることが好ましい。脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスの酸価としては 3 以下が好ましく、より好ましくは酸価 2 以下である。脱遊離脂肪酸型カルナウバワックスは従来のカルナウバワックスより微結晶となりポリエステル樹脂中での分散性が向上する。モンタン系エステルワックスは鉱物より精製されたものであり、精製によりカルナウバワックスと同様に微結晶となりポリエステル樹脂中での分散性が向上する。モンタン系エステルワックスでは酸価として特に 3 0 以下であることが好ましい。また、ライスワックスは米ぬかロウを精製したものであり、酸価は 1 3 以下であることが好ましい。カイガラムシワックスはカイガラムシ（別名イボタロウムシ）の幼虫が分泌する蠟状成分を、例えば、熱湯に溶かし、上層を分離後冷却固化して、あるいはそれを繰り返すことにより得ることができる。このような手段により精製されたカイガラムシワックスは固体状態において白色であり、極めてシャープな融点を示し本発明におけるトナー用ワックスとして適している。精製により酸価は 10 以下となり、トナー用として好ましいのは 5 以下である。

【 0 0 4 3 】

上記ワックスは単独で用いても組み合わせて用いても良く、バインダー樹脂に対して 0. 3 ～ 4 0 重量部、好ましくは 1 ～ 3 0 重量部含有させることにより良

好な定着オフセット性能が得られる。より好ましくは1～20重量部である。0.3重量部より少ないと耐オフセット性が損なわれ、40重量部より多いとトナーの流動性が悪くなり、また、二成分現像方式においてはキャリア表面に付着することによりスペントキャリアが発生し、トナーの帯電特性に悪影響を与えたり、非磁性一成分現像方式においては現像ロールに圧接された層厚規制部材に付着したりすることになる。

【0044】

本発明では必要に応じ帯電制御剤を用いることができる。例えば正帯電制御剤としてニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、4級アンモニウム基及び／又はアミノ基を含有する樹脂等が、負帯電制御剤としてトリメチルエタン系染料、サリチル酸の金属錯塩、ベンジル酸の金属錯塩、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、金属錯塩アゾ系染料、アゾクロムコンプレックス等の重金属含有酸性染料、カリックスアレン型のフェノール系縮合物、環状ポリサッカライド、カルボキシ基及び／又はスルホニル基を含有する樹脂、等がある。

【0045】

特に、本発明においては、無色の帯電制御剤を使用するのが望ましく、負の帯電制御剤としてはサリチル酸の金属錯化合物としてオリエント化学社製「ボントロンE-84」が、また、無色の正帯電制御剤としては4級アンモニウム塩構造のTP-302、TP-415、TP-610；（保土谷化学製）、ボントロンP-51；（オリエント化学製）、コピーチャージPSY（クラリアントジャパン）等が好適に用いられる。また、4級アンモニウム基及び／又はアミノ基を含有する正帯電性の樹脂型帯電制御剤としては、「FCA-201-PS」（藤倉化成（株））等が挙げられる。

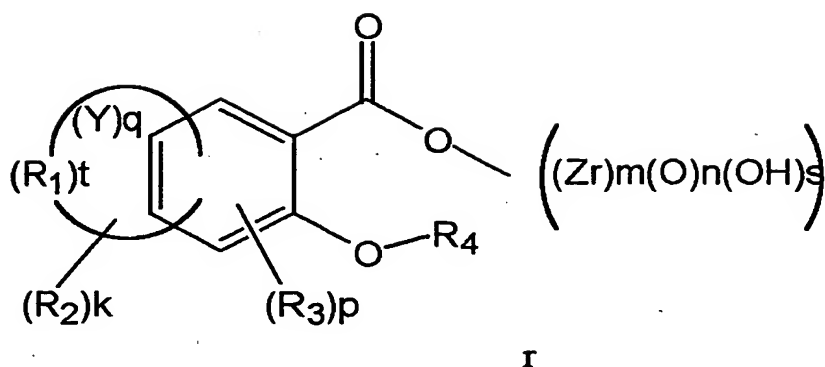
【0046】

中でも、本発明において特に好適に用いることができる帯電制御剤としては、下記＜一般式1＞の化合物、及び＜一般式2＞の化合物がある。

＜一般式1＞

【0047】

【化5】



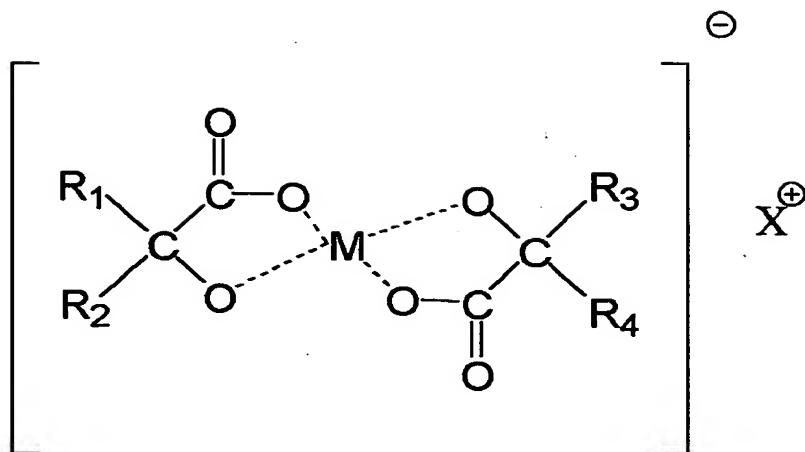
(式中、 R_1 は4級炭素、メチン、メチレンであり、N、S、O、Pのヘテロ原子を含んでいてもよく、Yは飽和結合又は不飽和結合で結ばれた環状構造を表し、 R_2 、 R_3 は相互に独立してアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、置換基を有しても良いアリール基又はアリールオキシ基又はアラルキル基又はアラルキルオキシ基、ハロゲン基、水素、水酸基、置換基を有しても良いアミノ基、カルボキシ基、カルボニル基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホニル基、シアノ基を表し、 R_4 は水素又はアルキル基を表し、 t は0ないし1から12の整数、 m は1から20の整数、 n は0ないし1から20の整数、 k は0ないし1から4の整数、 p は0ないし1から4の整数、 q は0ないし1から3の整数、 r は1から20の整数、 s は0又は1ないし20の整数である。)

【0048】

<一般式2>

【0049】

【化6】



(式中、 R_1 および R_4 は水素原子、アルキル基、置換又は非置換の芳香環（縮合環も含む）を示し、 R_2 および R_3 は置換又は非置換の芳香環（縮合環も含む）を示し、MはB、Al、Fe、Ti、Co、Crから選ばれる1種の3価の金属を示し、 X^+ はカチオンを示す)

【0050】

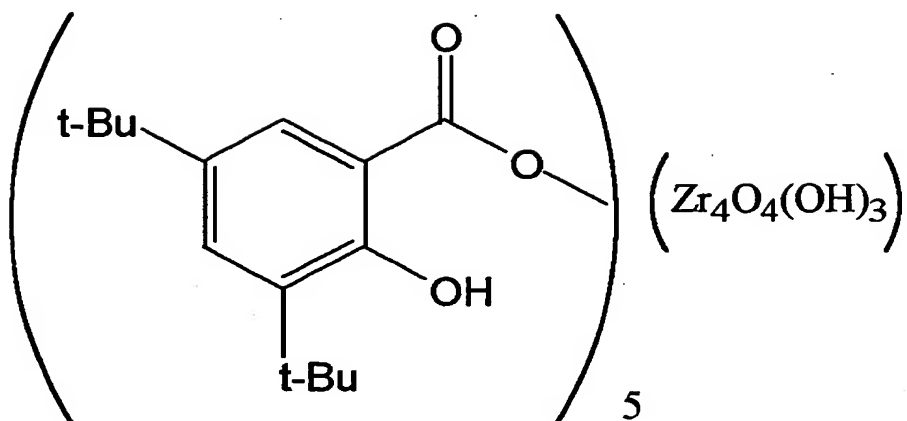
<一般式1>の化合物の具体的な例としては、以下の<帯電制御剤1>～<帯電制御剤3>がある。

【0051】

<帯電制御剤1>

【0052】

【化 7】

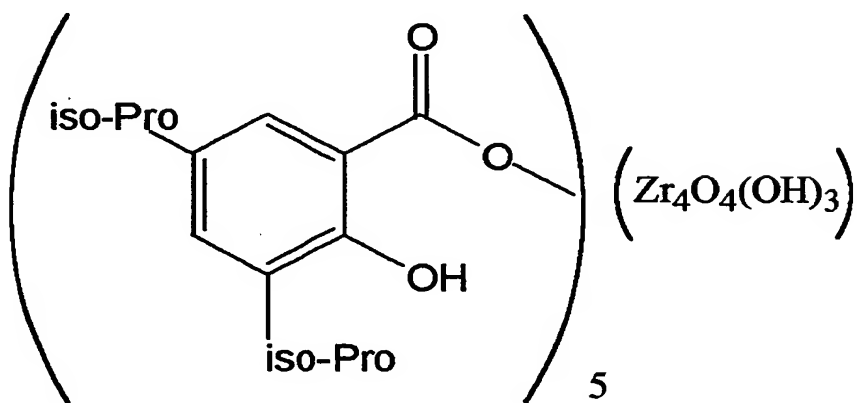


【0053】

<帯電制御剤 2>

【0054】

【化 8】

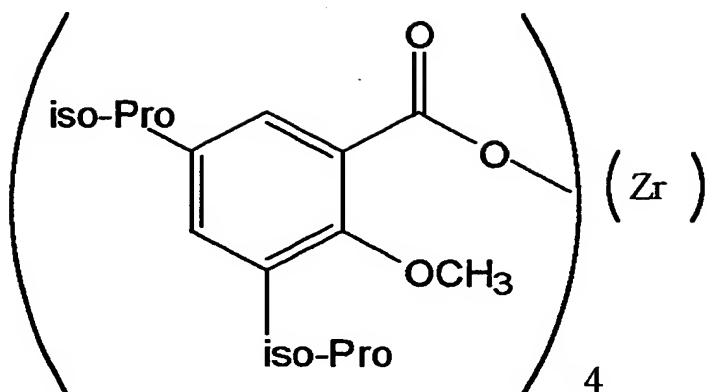


【0055】

<帯電制御剤 3>

【0056】

【化9】



【0057】

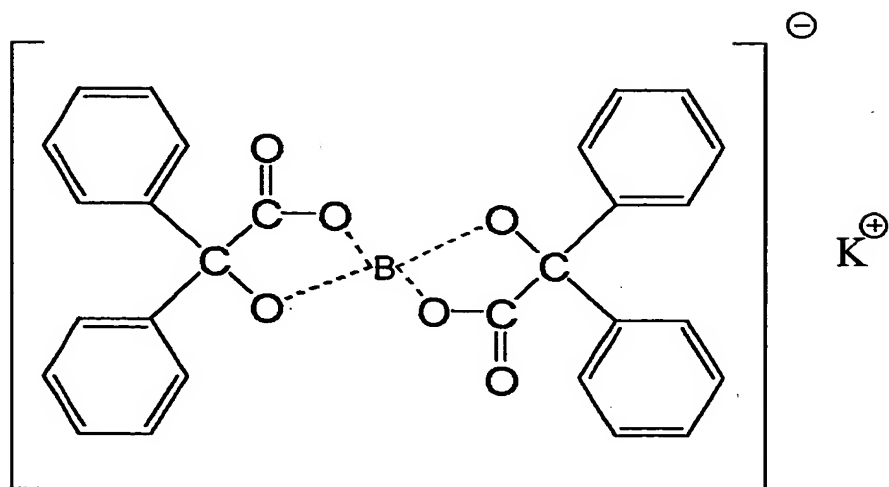
また、＜一般式2＞の化合物の具体的な例としては、以下の＜帯電制御剤4＞
、＜帯電制御剤5＞がある。

【0058】

＜帯電制御剤4＞

【0059】

【化10】

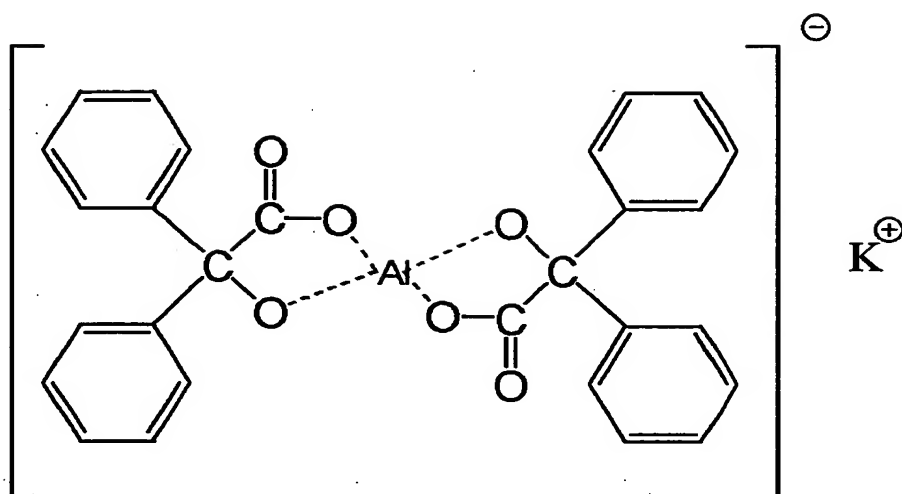


【0060】

＜帯電制御剤5＞

【0061】

【化11】



【0062】

上記の帯電制御剤は単独で用いても組み合わせて用いても良く、バインダー樹脂に対して0.3～15重量部、好ましくは0.5～5重量部含有させることにより良好な帯電性能が得られる。

【0063】

本発明の静電荷像現像用カラートナーは、カルボキシル基を含有するバインダー樹脂と前記<構造式1>の有機顔料を含有する混合物を、塩基の存在下に水性媒体と混合させることにより、前記混合物からなる着色粒子が前記水性媒体中に乳化した着色粒子懸濁液を製造し、次いで前記着色粒子を前記着色粒子懸濁液から分離し、乾燥することにより製造する。この場合、必要に応じて離型剤等をバインダー樹脂と前記<構造式1>の有機顔料と混合して本発明のトナーを製造することもできる。

【0064】

ところで、トナーを小粒径化しても摩擦帯電性能を良好に保持するためには、着色剤等がトナー粒子表面に露出しないようにすること、すなわち着色剤や離型剤等がトナー粒子に内包されたトナー構造とするのが有効である。トナーの小粒径化に伴う帯電性の悪化は、含有する着色剤やその他の添加物（離型剤など）の

一部がトナー粒子表面に露出することも原因になっている。すなわち、着色剤等の含有率（重量％）が同じであっても、小粒径化によりトナー粒子の表面積が増大し、トナー粒子表面に露出する着色剤や離型剤等の比率が増大し、その結果トナー粒子表面の組成が大きく変化し、トナー粒子の摩擦帯電性能が大きく変わり適性な帯電性が得られにくくなる。

【 0 0 6 5 】

本発明の製造方法により製造される静電荷像現像用カラートナーは、着色剤や必要に応じて添加する離型剤等がバインダー樹脂に内包された構造となる。このように内包された構造となることにより、本発明における課題の解決が可能となり、良好な印刷画像が得られる。

【 0 0 6 6 】

トナー粒子表面に着色剤や離型剤等が露出していないことは、例えば、粒子の断面をTEM（透過型電子顕微鏡）で観察することにより容易に判定できる。より具体的には、トナー粒子を樹脂包埋してマイクロトームで切断した断面を、必要ならば酸化ルテニウム等で染色し、TEMで観察すると、着色剤や離型剤等が粒子内に内包されてほぼ均一に分散していることが確認できる。

【 0 0 6 7 】

本発明におけるカルボキシル基を含有するバインダー樹脂と着色剤と必要に応じて添加する離型剤等を含有する混合物は公知の方法で製造することができる。例えば、先ずこれらの原料粉末を混合し、次いで、二軸押出機、ニーダー、二本ロール等のいずれかを使用して十分に溶融混練する方法で製造する。このような溶融混練工程ではバインダー樹脂の高分子量成分が含まれている場合には、分子鎖の切断が生じる場合があるので、バインダー樹脂の混練中における分子量の変化を予め予測して使用する原料樹脂を選択することが必要である。

【 0 0 6 8 】

また、このようにして製造された混練物を塩基の存在下で水性媒体と混合して乳化する方法としては、例えば、高速の攪拌条件下で前記混練物を水性媒体中に乳化させる方法を用いることができる。なお、この工程を用いる場合は、バインダー樹脂を軟化させ、かつ水性媒体の沸騰を抑える必要があるため高温、高圧下

で製造するのが好ましい。

【 0 0 6 9 】

また、本発明の静電荷像現像用カラートナーは、バインダー樹脂と着色剤等を有機溶剤に混合し、さらにこれを湿式で混練、分散して上記混合物を得るようにする方法によっても製造することができる。この場合、着色剤とその他の添加剤である離型剤等を各々湿式で混練し、分散しても良い。

【 0 0 7 0 】

具体的には、有機溶媒にバインダー樹脂を溶解し、それに着色剤等を加え、デスパ（分散攪拌機）、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、連続式ビーズミル等の一般的な混合機・分散機を使用して分散させ、有機溶媒中に着色剤と離型剤等が微分散した樹脂溶液を製造し、次いで、前記樹脂溶液を塩基性中和剤の存在下に水性媒体と混合することにより乳化させ、更に減圧下に有機溶剤を除去することにより着色粒子の懸濁液を製造する方法である。その後、前記着色粒子を着色粒子の懸濁液から分離して乾燥することによりトナーを得ることができる。この製造方法によれば、バインダー樹脂中に高分子成分（ゲル成分）が存在する場合でも、高分子成分の分子鎖が切断されないため、樹脂に高シェアを加える前記の溶融混練工程を経てトナーを製造する方法よりも好ましい。

【 0 0 7 1 】

本発明の静電荷像現像用カラートナーを製造するのに用いるバインダー樹脂は、カルボキシル基を含有する樹脂である。カルボキシル基を含有するバインダー樹脂は、酸性の基であるカルボキシル基を中和することにより自己水分散性の樹脂となる。自己水分散性を有する樹脂は、カルボキシル基がアニオンとなることにより親水性を増し、水性媒体（水または水を主成分とする液媒体）中に分散する。

【 0 0 7 2 】

酸性の基であるカルボキシル基を中和するために用いる塩基としては、特に制限はなく、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアのごとき無機塩基や、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミンのごとき有機塩基が用いられる。

【 0 0 7 3 】

バインダー樹脂と着色剤と必要に応じて添加する離型剤等を溶解あるいは分散させるための有機溶剤としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、石油エーテルのごとき炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、四塩化炭素のごときハロゲン化炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのごときケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルのごときエステル類、などが用いられる。これらの溶剤は、単独で用いることも、2種以上を混合して用いることもできる。また、有機溶剤は、バインダー樹脂を溶解するものであり、毒性が比較的低く、かつ後工程で脱溶剤し易い低沸点のものが好ましく、そのような溶剤としては、メチルエチルケトンが最も好ましい。

【 0 0 7 4 】

前記のバインダー樹脂と着色剤等を有機溶剤からなる混合物を、塩基の存在下に、水性媒体と混合して乳化する際には転相促進剤を添加するのが好ましい。転相促進剤とは、転相促進機能を有するものを指している。すなわち、バインダー樹脂と着色剤等と有機溶剤からなる混合物に水性媒体（水または水を主成分とする液媒体）を添加する工程においては、前記混合物の有機連続相に水を徐々に添加することで、Water in Oilの不連続相が生成し、さらに水を追加して添加することで、Oil in Waterの不連続相に転相して、水性媒体中に前記混合物が粒子（液滴）として浮遊する懸濁液が形成される。この時、Water in Oilの不連続相からOil in Waterの不連続相への転相をよりスムーズに促進させるための機能を有するものを指して転相促進剤と称している。

【 0 0 7 5 】

本発明で使用するバインダー樹脂は、中和することにより自己水分散性を有するので、転相促進剤を使用しなくとも水性媒体中に分散することは可能である。しかし、本発明で使用するバインダー樹脂においては、転相促進剤を使用することにより、平均粒子径、及び、粒度分布等の好適な粉体トナーを製造することが容易になる。

【0076】

本発明での転相促進剤は、次のものが使用できる。

①アルコール溶剤

②金属塩化合物

【0077】

アルコール溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、イソブタノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、*sec*-ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどが使用できる。勿論、その他のものであっても使用できる。中でも好ましいものは、水に溶解し沸点が低い、イソプロパノール、*n*-プロパノールが好ましい。アルコール溶剤の使用量は、樹脂固形分100重量部当たり、概ね、10～50重量部程度であるが、勿論、この量に限定されるものではない。

【0078】

金属塩化合物としては、公知のものが使用できるが、2価以上の金属塩で水に溶解するものが好ましい。例えば、塩化バリウム、塩化カルシウム、塩化第一銅、塩化第二銅、塩化第一鉄、塩化第二鉄、などが挙げられる。金属塩化合物の使用量は、樹脂固形分100重量部当たり、概ね、0.01～3重量部程度であるが、勿論、この量に限定されるものではない。

【0079】

バインダー樹脂、着色剤等、有機溶剤、塩基性中和剤、及び転相促進剤とからなる混合物を水性媒体中に乳化分散させる方法としては、特別な方法に限定されるものではない。

【0080】

本発明の製法ではホモミクサー（特殊機化工業株式会社）、あるいはスラッシャー（三井鉱山株式会社）、キャビトロン（株式会社ユーロテック）、マイクロフルイダイザー（みづほ工業株式会社）、マントン・ゴーリンホモジナイザー（ゴーリン社）、ナノマイザー（ナノマイザー株式会社）、スタティックミキサー（ノリタケカンパニー）などの高シェア乳化分散機や連続式乳化分散機等も

使用できる。

【0081】

しかしながら、例えば、特開平 9 - 1 1 4 1 3 5 で開示されているような攪拌装置、アンカー翼、タービン翼、ファウドラ翼、フルゾーン翼、マックスブレンド翼、半月翼等を使用して、該攪拌翼の周速が $0.2 \sim 5 \text{ m/s}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 4 \text{ m/s}$ の低シェアーで攪拌しながら水を滴下する方法が好ましい。このような低シェアー条件下において転相を行うことにより、微粉の発生を抑えることができ、より好ましい均一な粒度分布のトナーを得ることができる。

【0082】

転相により得られた球形～略球形の着色樹脂粒子の懸濁液については、蒸留等の手段により有機溶媒を除去することが好ましい。次いで、着色樹脂粒子の懸濁液を濾過等の手段で固液分離し、着色樹脂粒子を乾燥させることにより、トナー粒子を得ることができる。

【0083】

また、このような転相により得られた球形～略球形の着色樹脂粒子の懸濁液については、有機溶剤を除去した後に、例えば、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、シュウ酸などの酸で、該粒子表面の中和された酸性基親水性基を元の官能基に戻す逆中和処理を行い、該粒子そのものの親水性をより低下させてから、水を除去して濾別乾燥するのが好ましい。

【0084】

乾燥方法としては、公知慣用の方法がいずれも採用可能であるが、例えば、トナー粒子が熱融着や凝集しない温度で、常圧下または減圧下で乾燥させる方法、凍結乾燥させる方法、などが挙げられる。また、スプレードライヤー等を用いて、水性媒体からのトナー粒子の分離と乾燥とを同時に行う方法も挙げられる。特に、トナー粒子が熱融着や凝集しない温度で加熱しながら、減圧下で、粉体を攪拌して乾燥させる方法や、加熱乾燥空気流を用いて瞬時に乾燥させるというフラッシュジェットドライヤー（セイシン企業株式会社）などを使用する方法が、効率的であり好ましい。

【0085】

形成されたトナー粒子の粒度分布を整えるため、粗大粒子や微細粒子を除去するための分級が必要な場合には、乾燥終了後に、気流式分級機を用いて公知慣用の方法で行うことができる。また、着色樹脂粒子が水性媒体中に分散している状態で遠心分離機により分級する方法を用いても良い。また、粗大粒子の除去については、着色樹脂粒子の水スラリーをフィルターや湿式振動篩などで濾過することにより行うことができる。なお、本発明のトナーの粒度分布については、コールターマルチサイザーによる測定で、50%体積粒径/50%個数粒径が1.35以下、より好ましくは1.25以下が良好な画像を得られるので好ましい。

【0086】

本発明の静電荷像現像用カラートナーとしては、その体積平均粒径として、得られる画像品質などの点から1~15 μm の範囲にあるものが好ましく、3~10 μm 程度がより好ましい。特に3~7 μm の範囲であることが好適である。体積平均粒径が小さくなると解像性や階調性が向上するだけでなく、印刷画像を形成するトナー層の厚みが薄くなり、ページあたりのトナー消費量が減少するという効果も発現され好ましい。

【0087】

本発明では、トナーの流動性向上、帯電特性改良などトナー母体の表面改質のために種々の添加剤（外添剤と呼ぶ）を用いることができる。本発明で用いることのできる外添剤としては、例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミ、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム等の無機微粉体及びそれらをシリコンオイル、シランカップリング剤などの疎水化処理剤で表面処理したもの、ポリスチレン、アクリル、スチレンアクリル、ポリエステル、ポリオレフィン、セルロース、ポリウレタン、ベンゾグアナミン、メラミン、ナイロン、シリコン、フェノール、フッ化ビニリデン、テフロン等の樹脂微粉体等が用いられる。

【0088】

これらの中でも各種のポリオルガノシロキサンやヘキサメチレンジシラザンやシランカップリング剤等で表面を疎水化処理した二酸化珪素（シリカ）が特に好適に用いることができる。そのようなものとして、例えば、次のような商品名で市販されているものがある。

【0089】

AEROSIL R972, R974, R202, R805, R812, RX200, RY200, R809, RX50, RA200HS, RA200H [日本アエロジル(株)]

WACKER HDK H2000, H1018, H2050EP, HDK H3050EP, HVK2150 [ワッカーケミカルズイーストアジア(株)]

Nipsil SS-10, SS-15, SS-20, SS-50, SS-60, SS-100, SS-50B, SS-50F, SS-10F, SS-40, SS-70, SS-72F, [日本シリカ工業(株)]

CABOSIL TG820F, TS-530, TS-720 [キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク]

外添剤の粒子径は母体トナーである着色粒子の直径の $1/3$ 以下であることが望ましく、特に好適には $1/10$ 以下である。また、これらの外添剤は、異なる平均粒子径の2種以上を併用してもよい。

【0090】

特に非磁性一成分現像用トナーにおいては、粒子径大のものと粒子径小のものとを併用することにより、トナー流動性及び現像耐久性を向上させ、現像機のブレードへの固着及びカブリの防止、ランニング時における帯電の長期安定性等が得られ、好ましい。

【0091】

外添剤の使用割合は母体トナー100重量部に対して、0.05～5重量%、好ましくは0.1～3重量%である。

【0092】

前記シリカを、トナー粒子に外添させる方法としては、例えば通常の粉体用混合機であるヘンシェルミキサーなどや、ハイブリダイザー等のいわゆる表面改質機を用いて行うことができる。尚、この外添処理は、トナー粒子の表面にシリカが付着させるようにしても良いし、シリカの一部がトナー粒子に埋め込まれるようにしても良い。

【0093】

本発明のトナーは、電子写真法による静電潜像の現像用として、一成分現像剤、非磁性一成分現像剤あるいはキャリアーと混合した二成分現像剤として使用できる。キャリアーの種類には特に制限はなく、公知慣用の鉄粉、フェライト、マグネタイト等やそれらに樹脂コートしたキャリアーが用いられる。

【0094】

また、本発明のトナーは、現像剤担持ロールと層規制部材とを有する非磁性一成分現像装置等を用いて摩擦帯電された粉体トナーを、トナー通過量等を調節する機能の電極を周囲に有するフレキシブルプリント基板上の穴を通して、背面電極上の紙に直接吹き付けて画像を形成する方法である、いわゆるトナージェット方式のプリンター等にも好適に使用できる。本発明のトナーは、定着性やカラー特性に優れることに加え、球形であることから、不定形トナーに比べて、トナージェット方式におけるトナー飛翔の制御が容易になる。

【0095】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本実施例・比較例では、特に表示がない限り部は重量部、水は脱イオン水の意である。

【0096】

(ポリエステル樹脂合成例)

2価カルボン酸としてテレフタル酸(TPA)、イソフタル酸(IPA)、芳香族ジオールとしてポリオキシプロピレン(2,4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA-PO)、ポリオキシエチレン(2,4)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BPA-EO)、脂肪族ジオールとしてエチレングリコール(EG)を、表1に示す各モル組成比で用い、重合触媒としてテトラブチルチタネートを全モノマー量に対し0.3重量%でセパラブルフレスコに仕込み、該フラスコ上部に温度計、攪拌棒、コンデンサー及び窒素導入管を取り付け電熱マントルヒーター中で、常圧窒素気流下にて220℃で15時間反応させた後、順次減圧し、10mmHgで反応を続行した。反応

は、ASTM・E28-517に準じる軟化点により追跡し、軟化点が所定の温度となったところで真空を停止して反応を終了し直鎖状のポリエステル樹脂R1を得た。

樹脂R1と同様にして樹脂R2を合成した。合成した樹脂の組成および物性値（特性値）を表1に示す。

【0097】

【表1】

表1 樹脂組成及び特性値

樹脂番号		R1	R2
樹脂組成	TPA	36.9	46.1
	IPA	9.2	
	BPA-PO	22.5	
	BPA-EO	11.3	33.8
	EG	20.1	20.1
		100mol/%	100mol/%
樹脂特性	T1/2温度	100	96
	酸価 (KOHmg/g)	6.7	6.5
	T _g (°C)	54	55
	M _w (THF可溶分)	5700	5600
	M _n (THF可溶分)	2100	2600

【0098】

表1において「T1/2 温度」は、前述したように島津製作所製フローテスタCFT-500を用いて、ノズル径1.0mmΦ×1.0mm、単位面積 (cm²) 当たりの荷重10kg (シリンダ圧力0.98MPa)、毎分6℃の昇温速度で測定した値である。また、ガラス転移温度である「T_g」は、島津製作所製示差走査熱量計DSC-50を用い、セカンドラン法により毎分10℃の昇温速度で測定した値である。

【0099】

(離型剤及び離型剤分散体の調製例)

離型剤 1 0 5 部とポリエステル樹脂（表 1 中 R 1）4 5 部とメチルエチルケトンの 2 8 0 部とをボールミルに仕込み、1 8 時間攪拌した後取り出し、固形分含有量を 2 0 重量％に調整し、離型剤の微分散体（W 1 ～ W 3）を得た。製造した離型剤分散体を表 2 に示す。

【 0 1 0 0 】

【表 2】

表 2 離型剤分散体

離型剤分散体	W1	W2	W3
離型剤	合成エステル	カルナウバワックス	P P
ポリエステル樹脂	R1	R1	R1
離型剤／樹脂重量比	70/30	70/30	70/30
固形分含有量（重量％）	20	20	20

【 0 1 0 1 】

表 2 に示した離型剤は以下の通りである。

合成エステル：ペンタエリスリトールのテトラベヘン酸エステル

カルナウバワックス：精製カルナバワックス No. 1

（酸価 5、セラリカ N O D A（株）製）

P P：「ビスコール 6 6 0 P」（三洋化成製ポリプロピレンワックス）

【 0 1 0 2 】

（着色剤分散液の調製例）

着色剤、樹脂及び固形分含有量が 3 5 ～ 5 0 ％となるようにメチルエチルケトンをボールミルに仕込み、1 8 ～ 3 6 時間攪拌した後取り出し、固形分含有量を 2 0 重量％に調整し、着色剤分散液（P 1 ～ P 4）を得た。得られた着色剤分散液の性状等を表 3 に示す。

【 0 1 0 3 】

【表 3】

表 3 着色剤分散液

着色剤分散液	P1	P2	P3
着色剤	構造式 1 の顔料	C. I. PIGMENT RED 57:1	C. I. PIGMENT RED 122
樹脂	R 1	R 1	R 1
着色剤／樹脂重量比	50/50	50/50	50/50
分散時固形分含有量 (%)	4 0	4 0	4 0
分散時間 (h)	1 8	1 8	1 8
最終固形分含有量 (%)	2 0	2 0	2 0

【0 1 0 4】

表 3 に示した着色剤は以下の通りである。

【0 1 0 5】

C. I. PIGMENT RED 57:1 ; Symuler Brilliant Carmin 6B 285

「大日本インキ化学工業（株）製」

C. I. PIGMENT RED 122 ; Fastogen Super Magenta R

「大日本インキ化学工業（株）製」

（湿式混練ミルベースの調製）

上記着色剤分散液、樹脂、メチルエチルケトンをデスパーで混合し、固形分含有量を 5 0 % に調整してミルベース（MB 1 ～ MB 7）を作製した。作製したミルベースの配合を表 4 に示す。

【0 1 0 6】

【表 4】

表 4 ミルペース配合

ミルペース	着色剤分散液	ポリエステル樹脂	MEK	固形分含有量
MB1	P1=100部	R1=80部	20部	50%
MB2	P1=200部	R1=60部	—	38%
MB3	P1=100部	R2=80部	20部	50%
MB4	P2=100部	R1=80部	20部	50%
MB5	P3=100部	R1=80部	20部	50%

【0107】

(実施例 1)

表 4 に示した MB 1 を 6 0 0 部、表 2 に示した W 1 を 1 0 0 部、メチルエチルケトン を 5 7 . 5 部、転相促進剤としてイソプロピルアルコールを 2 9 . 0 部、1 規定のアンモニア水溶液を 2 5 . 8 部、円筒型容器に仕込み、よく攪拌した。続いて、水 2 3 0 部を加え、液温を 3 0 ℃として、攪拌下に水を 4 4 部滴下し、転相乳化を行った。この時の周速は 1 . 0 5 m / s であった。3 0 分間攪拌を続けた後、回転を落とし、水の 4 0 0 部を添加した。

【0108】

ここで、粒子の水スラリーを光学顕微鏡で観察したところ、離型剤の凝集物は観察されず、流出している離型剤も見られなかった。また、コールターカウンターで粒度分布を測定したところ、 D_v / D_n は 1 . 3 1 で、粗大粒子の発生は見られなかった。

【0109】

次いで、減圧蒸留で溶剤を除去し、濾過水洗を行った。続いて、得られたウェットケーキを水に再分散させ、分散液の PH が約 4 になるまで 1 規定塩酸水溶液を加えた後、濾過水洗を繰り返した。このようにして得られたウェットケーキを凍結乾燥した後、気流式分級機を用いて分級し、体積平均粒径が 6 . 5 μ m、平均円形度が 0 . 9 8 1 のトナー粒子を得た。

【0110】

得られたトナー粒子を樹脂包埋し、ミクロトームで切断し、さらにルテニウム酸四酸化物で染色した断面をTEM（透過型電子顕微鏡）で観察したところ、顔料とワックスがバインダー樹脂に内包され、かつ、粒子内にほぼ均一に分散している状態が観察された。その後、ヘンシェルミキサーを用いて、得られたトナー粒子100部に疎水性シリカ「日本アエロジル製シリカ：RY200」2部を外添し、粉体トナー（静電荷像現像用トナー）を得た。

【0111】

（実施例2）

表4に示したMB2を790部、表2に示したW2を100部、転相促進剤としてイソプロピルアルコールを28.0部、1規定のアンモニア水溶液を26.5部、円筒型容器に仕込み、よく攪拌した。続いて、水230部を加え、液温を30℃として、攪拌下に水を44部滴下し、転相乳化を行った。この時の周速は1.05m/sであった。30分間攪拌を続けた後、回転を落とし、水400部を添加した。

【0112】

ここで、粒子の水スラリーを光学顕微鏡で観察したところ、離型剤の凝集物は観察されず、流出している離型剤も見られなかった。また、コールターカウンターで粒度分布を測定したところ、 D_v/D_n は1.34で、粗大粒子の発生は見られなかった。

【0113】

次いで、減圧蒸留で溶剤を除去し、濾過水洗を行った。続いて、得られたウェットケーキを水に再分散させ、分散液のPHが約4になるまで1規定塩酸水溶液を加えた後、濾過水洗を繰り返した。このようにして得られたウェットケーキを凍結乾燥した後、気流式分級機を用いて分級し、体積平均粒径が $5.1\mu\text{m}$ 、平均円形度が0.982のトナー粒子を得た。

【0114】

得られたトナー粒子を樹脂包埋し、ミクロトームで切断し、さらにルテニウム酸四酸化物で染色した断面をTEM（透過型電子顕微鏡）で観察したところ、顔料とワックスがバインダー樹脂に内包され、かつ、粒子内にほぼ均一に分散して

いる状態が観察された。その後、ヘンシェルミキサーを用いて、得られたトナー粒子100部に疎水性シリカ「日本アエロジル製シリカ：RY200」2部を外添し、粉体トナー（静電荷像現像用トナー）を得た。

（比較例1）

表1に示した樹脂R1を85部、離型剤としてペンタエリスリトールのテトラベヘン酸エステルを5部、着色剤として＜構造式1＞の顔料を10部、二軸混練押し出し機で混練し、さらにこれを粉砕し分級して、体積平均粒径 $5.4\mu\text{m}$ の粉体トナー（比較例1-1）と、体積平均粒径 $7.6\mu\text{m}$ の粉体トナー（比較例1-2）とを得た。得られた粉体トナーを、上記実施例1、2のものと同様にしてTEM（透過型電子顕微鏡）で観察したところ、これらはいずれも顔料とワックスの一部がトナー粒子表面に露出しているのが観察された。

【0115】

（その他の実施例および比較例）

その他の実施例、比較例について実施例1と同様の方法で製造した。実施例5は実施例2と同様の方法で製造した。各実施例、比較例の粉体トナーの、使用MB（ミルベース）および使用離型剤、さらには平均円形度等の測定値について表5に示す。

【0116】

【表 5】

表 5

	使用 MB	使用 離型剤	Dv (μm)	平均 円形度	造粒性 Dv/Dn
実施例 1	MB 1 600部	W 1 100部	6.5	0.981	1.31
実施例 2	MB 2 790部	W 2 100部	5.1	0.982	1.34
比較例 1 - 1		合成エステル	5.4	0.920	
比較例 1 - 2		合成エステル	7.6	0.898	
実施例 3	MB 3 600部	W 1 100部	7.2	0.976	1.37
実施例 4	MB 1 600部	W 3 100部	5.4	0.978	1.43
実施例 5	MB 2 790部	W 1 100部	6.9	0.980	1.43
比較例 2	MB 4 600部	W 1 100部	5.6	0.976	1.31
比較例 3	MB 5 600部	W 1 100部	5.7	0.976	1.33

表 5 中の表記

合成エステル；ペンタエリスリトールのテトラベヘン酸エステル

【0117】

(定着性試験)

定着温度幅について、以下に示す定着性試験によって定着温度を求め、その上限値と下限値との範囲を定着温度幅とした。実施例および比較例の各粉体トナーを用い、市販の有機光半導体を感光体として使用したプリンターの改造機を用いて未定着画像が紙上に形成されたテストサンプルを作製し、それを90mm/秒のスピードで、リコーイマジオDA-250のヒートロール（オイルレス型）に通して定着を行い、定着後の画像にセロテープを貼り、剥離後のID（画像濃度

）が元のIDの90%以上であって、かつオフセットの発生が見られないときのヒートロールの表面温度を「定着温度」とした。結果を表6にまとめた。

【0118】

（印刷試験）

各実施例、比較例の粉体トナーについて、市販の負帯電型非磁性一成分現像方式のプリンターを用いて印刷を行い、カブリ、解像性、階調性、OHP透過性、転写効率をそれぞれ評価した。得られた評価結果を表6に示す。なお、カブリ、解像性、階調性については、テストパターンを用いて画像を目視で評価した。評価結果は、「○」は標準よりやや良、「◎」はさらに良、として表した。また、転写効率については、以下に示す転写効率測定方法によって求めた値で示した。

（転写効率測定方法）

市販の負帯電型非磁性一成分現像方式のプリンターを用いて、ベタ画像（縦100mm×横20mm）を現像し、感光体上のベタ画像が転写部を50%通過したところで、プリンターを停止させる。その後、感光体上の未転写画像（ベタ）・転写後の未定着ベタ画像をそれぞれテープ（30mm×20mm）にて完全に剥離し、未転写画像のトナー量と転写後のトナー量とを測定し、下記の式より転写効率（%）を算出した。

$$\text{転写効率} = 100 - (\text{転写後のトナー量} / \text{未転写画像のトナー量} \times 100)$$

【0119】

さらに、OHP透過性については、以下に示すOHP鮮明度の評価方法によって評価した。

（OHP鮮明度の評価方法）

OHPシート上にカラートナーによる未定着画像を形成し、別に用意した定着試験器により未定着画像の定着を行った。ヒートロール温度160℃、90mm/秒のスピードで、リコーイマジオDA-250のヒートロール（オイルレス型）に通して定着を行った。上記手順で作成したOHPシート上に、クロで印刷されたOHPシートを置き、オーバーヘッドプロジェクターにてスクリーンに投影し、文字の鮮明度を目視で評価した。評価結果は、鮮明に文字が見えるものを「○」、文字がぼやけるものを「×」として表した。

【 0 1 2 0 】

【表 6】

表 6

	カブリ	解像性	階調性	OHP 透過性	転写効率 (%)	定着温度幅 ℃
実施例 1	○	○	○	○	97	115-150
実施例 2	◎	◎	◎	◎	98	115-150
比較例 1-1	×	×	×	×	84	120-150
比較例 1-2	標準	標準	標準	標準	85	120-150
実施例 3	◎	○	○	○	97	115-150
実施例 4	○	◎	○	標準	98	125-155
実施例 5	◎	◎	○	◎	98	115-150
比較例 2	標準	○	標準	標準	92	115-150
比較例 3	標準	○	標準	標準	91	120-150

【 0 1 2 1 】

表 6 に示した結果より、本発明の実施例のトナーは、カブリ、解像性、階調性、転写効率に優れていることが確認された。また、OHP 透過性についても評価を行った。いずれの実施例も、透明性に優れ、鮮明な投影画像が得られることが確認された。また、各実施例のトナーを用いて表面がマット状に加工されたコート紙に印刷したところ、少ない付着量で十分な濃度の印刷画像が得られ、しかも、ベタ部に不必要な光沢を発生せず、マット状の紙の表面状態を損なうことのない落ち着いた調子の印刷物となった。

【 0 1 2 2 】

(実施例 8)

実施例 2 のトナーについて、シリコンコートフェライトキャリアー（粒径 80 μm ）と、トナー濃度が 3 重量%になるようにして混合し、二成分現像方式複写機で画出し試験を行ったところ、カブリ、解像性、階調性、OHP 透過性いずれも優れた印刷画像が得られた。また、転写効率も優れていた。

(比較例 4)

比較例 1 - 2 のトナーを用いて実施例 8 と同様に印刷試験を行ったが、カブリ、解像性、階調性、OHP 透過性、転写効率いずれも実施例 8 で用いたトナーより劣っていた。

(比較例 5)

比較例 3 のトナーを用いて実施例 8 と同様に印刷試験を行ったが、カブリ、解像性、階調性、OHP 透過性、転写効率いずれも実施例 8 で用いたトナーより劣っていた。

【 0 1 2 3 】

【発明の効果】

以上に説明したように本発明の静電荷像現像用カラートナーは、特定の構造の有機顔料を使用し、球形かつ小粒径化がなされることにより、転写効率、解像性、階調性に優れたものとなる。また、顔料の含有量を通常の粉碎法により製造されるトナーよりも多くできるため、紙の表面状態に即した質感を有する、優れた品質の印刷を行うことが可能となる。

【書類名】 要約書

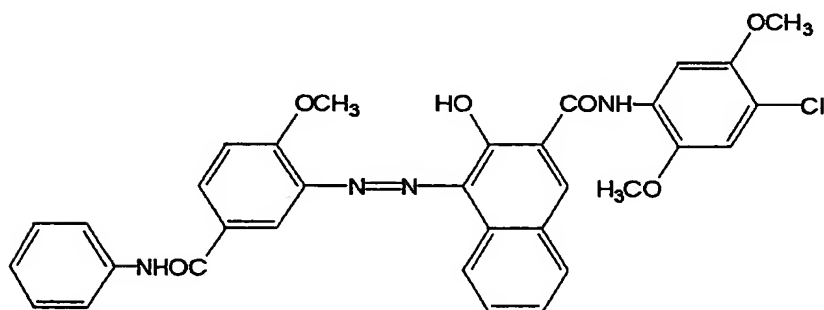
【要約】

【課題】 印刷画像が鮮明であり、OHPシート上に定着した画像が透明性を有し、スクリーン上に投影した際に濁りのない鮮明な色を写し出すことができる静電荷像現像用カラートナーを提供する。また、従来のカラートナーよりも着色剤の含有量が多く、小粒径の紙等の被印刷物上へ高い転写率で転写する静電荷像現像用カラートナーを提供する。

【解決手段】 少なくともバインダー樹脂および下記＜構造式1＞の有機顔料を含有する静電荷像現像用カラートナーであって、下記＜数式1＞で定義される前記カラートナーの平均円形度が0.97以上であることを特徴とする静電荷像現像用カラートナーを用いる。

＜構造式1＞

【化1】



＜数式1＞

平均円形度 = (粒子投影面積と同じ面積の円の周長) / (粒子投影像の周長)

【選択図】

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-056636
受付番号	50100290832
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成13年 3月 2日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 3月 1日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002886]

1. 変更年月日 1990年 8月17日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
氏 名 大日本インキ化学工業株式会社